

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   3 月 2 5 日  
Date of Application:

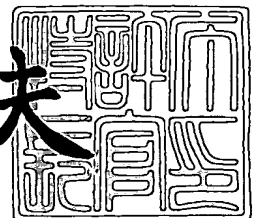
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 8 3 1 9 2  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 3 - 0 8 3 1 9 2 ]

出      願      人            富 士 通 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 3 0 7 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 0241859

【提出日】 平成15年 3月25日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C01B 31/02  
C23C 16/26

【発明の名称】 カーボンナノチューブ成長方法

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社内

【氏名】 川端 章夫

【特許出願人】

【識別番号】 000005223

【氏名又は名称】 富士通株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077517

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 敬

【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

【識別番号】 100086276

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 維夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100092624

【弁理士】

【氏名又は名称】 鶴田 準一

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100081330

【弁理士】

【氏名又は名称】 樋口 外治

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9905449

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボンナノチューブ成長方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 成長室内に基材を配置し、原料ガスを供給して CVD 法により基材上にカーボンナノチューブを配向成長させる方法であって、カーボンナノチューブの成長に、電界及びプラズマのいずれも用いず、且つ成長室内に配置したフィラメントの発する熱を利用することを特徴とするカーボンナノチューブ成長方法。

【請求項 2】 カーボンナノチューブ成長時の前記フィラメントの温度を 400℃以上とする、請求項 1 記載のカーボンナノチューブ成長方法。

【請求項 3】 前記フィラメントとしてレニウム製又はレニウムを主成分とする材料製のフィラメントを使用する、請求項 1 又は 2 記載のカーボンナノチューブ成長方法。

【請求項 4】 成長室内における前記原料ガスの全圧を 0.1～100 kPa とする、請求項 1 から 3 までのいずれか一つに記載のカーボンナノチューブ成長方法。

【請求項 5】 基材表面に形成した薄膜又は微粒子状のカーボンナノチューブ成長触媒を使用する、請求項 1 から 4 までのいずれか一つに記載のカーボンナノチューブ成長方法。

【請求項 6】 前記触媒として前記微粒子状の触媒を使用し、その直径により成長するカーボンナノチューブの直径を制御する、請求項 5 記載のカーボンナノチューブ成長方法。

【請求項 7】 カーボンナノチューブの成長前に、前記基材上に形成した前記微粒子状の触媒を前記成長室内において反応性ガスの存在下でアニール処理して、微粒子状触媒から不純物を除去する、請求項 6 記載のカーボンナノチューブ成長方法。

【請求項 8】 カーボンナノチューブ成長時に前記フィラメントと前記基材の一方又は両方を相対的に移動させる、請求項 1 から 7 までのいずれか一つに記載のカーボンナノチューブ成長方法。

【請求項 9】 前記基材が半導体又はガラス基板である、請求項 1 から 8 までのいずれか一つに記載のカーボンナノチューブ成長方法。

【請求項 10】 カーボンナノチューブ成長時の前記基板の成長面温度を 600℃以下とする、請求項 1 から 9 までのいずれか一つに記載のカーボンナノチューブ成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カーボンナノチューブの成長方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

カーボンナノチューブの製造法としては、アーク放電法、レーザー蒸発法、熱 CVD 法、プラズマ CVD 法などが知られている。アーク放電法、レーザー蒸発法によるカーボンナノチューブでは、良質のカーボンナノチューブが得られるとは言え、カーボンナノチューブの配向や長さを制御することは困難である。

【0003】

配向や方向の制御を可能にする方法として、熱 CVD 法やプラズマ CVD 法が挙げられる。これらの方法では、成長中に電界を印加することで、カーボンナノチューブを配向成長することが可能である。電界を印加しない場合の配向成長が、Nature, Vol. 416, pp 495-496 (2002) に掲載されているが、成長温度が 800℃以上の高温であるため、この技術により半導体回路上にカーボンナノチューブを成長するのは不可能である。また、Chemical Physics Letters, 360 (2002), pp 229-234 で 550℃でのカーボンナノチューブの成長が報告されたが、成長方向の制御は実現できない。

【0004】

熱 CVD 法を利用したカーボンナノチューブのいろいろな製造方法が特許文献に記載されている。例えば、特開平 9-31757 号公報には、CVD 法によりグラファイトナノチューブを低温度で作製する方法が開示されており、グラファ

イトナノチューブは650～800℃で作製されている。特開平10-203810号公報には、比較的低温で基体上にカーボンナノチューブを成長させる技術が記載されており、この成長には直流グロー放電によるプラズマが必要とされている。特開平11-139815号公報には、原料ガスの熱分解反応によるカーボンナノチューブデバイスの製造方法が記載されている。特開2001-303250号公報には、熱CVD法を使用してカーボンナノチューブを基板上に垂直配向する方法が記載され、この方法では成長時にDC電圧が印加される。

#### 【0005】

これらの熱CVD法によるカーボンナノチューブの製造方法で、電界のような補助的手段を用いない場合、一般に500℃以上の成長温度が使用されている。

#### 【0006】

一方、ホットフィラメントを利用するCVD法（ホットフィラメントCVD法）も知られている。特開2000-353467号公報には、冷陰極装置の製造においてホットフィラメントCVD法によりダイヤモンドあるいはダイヤモンドライクカーボンの電子放出材料を形成することが記載されている。カーボンナノチューブの製造には言及されていない。特表2002-518280号公報には、ホットフィラメントCVD法によるカーボンナノチューブの成長方法が記載されている。この方法では、成長に際し電界が印加されている。

#### 【0007】

このように、これまでのホットフィラメントCVD法でのカーボンナノチューブの製造においては、補助的手段として電界の印加が行われている。

一方、ホットフィラメントCVD法によりカーボンナノチューブを1600℃のフィラメント温度で成長することが、Chemical Physics Letters, 342 (2001), pp259-264に記載されている。

#### 【0008】

##### 【特許文献1】

特開平9-31757号公報

##### 【特許文献2】

特開平10-203810号公報

**【特許文献3】**

特開平 11-139815 号公報

**【特許文献4】**

特開 2001-303250 号公報

**【特許文献5】**

特開 2000-353467 号公報

**【特許文献6】**

特表 2002-518280 号公報

**【非特許文献1】**

Nature, Vol. 416, pp 495-496 (2002)

**【非特許文献2】**

Chemical Physics Letters, 360 (2002), pp 229-234

**【非特許文献3】**

Chemical Physics Letters, 342 (2001), pp 259-264

**【0009】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、これまで使用されてきた電界（あるいはプラズマ）等の補助的手段に頼ることなく、低い温度で配向成長したカーボンナノチューブを製造できる新しい方法を提供することであり、それにより、例えば、高温処理が許されない半導体回路上へのカーボンナノチューブ成長を可能にすることである。

**【0010】****【課題を解決するための手段】**

本発明によるカーボンナノチューブ成長法は、成長室内に基材を配置し、原料ガスを供給してCVD法により基材上にカーボンナノチューブを配向成長させる方法であって、カーボンナノチューブの成長に、電界及びプラズマのいずれも用いず、且つ成長室内に配置したフィラメントの発する熱を利用することを特徴と

する方法である。

ホットフィラメントを使用することにより、比較的低い温度、具体的には 500℃未満の基材成長面温度でも、カーボンナノチューブを配向成長させることができる。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のカーボンナノチューブ成長法では、成長室内に配置したフィラメントを CVD 法によるカーボンナノチューブ成長のための熱源として使用する。このような加熱用フィラメント（ホットフィラメントと呼ばれる）を利用する CVD 法は、ホットフィラメント CVD 法として知られているが、これをカーボンナノチューブの成長法に使用したものは 1600℃のフィラメント温度を必要としていた（Chemical Physics Letters, 342（2001）, pp 259-264）。

#### 【0012】

ホットフィラメントは、通電により発熱する。カーボンナノチューブ成長時のフィラメント温度は 400℃以上とするのが好ましい。400℃未満では、原料ガスを分解するエネルギーを供給するのに不十分である。一方、フィラメント温度を不必要に上昇させるのはエネルギーの浪費であり、そのため一般には 400～1000℃のフィラメント温度を用いるのが好ましい。フィラメント温度は、より好ましくは 400～600℃、更に好ましくは 400～500℃である。

#### 【0013】

ホットフィラメントは、カーボンナノチューブ成長時の高温（400℃以上）に耐えることができ、且つ原料ガスやその分解生成物と化学反応しないかしくい材料から製作すべきである。発明者は、炭素源を含む原料ガスからカーボンナノチューブを CVD 法により製造する目的には、レニウム製又はレニウムを主成分とする材料製のフィラメントを用いるのが好適であるのを見いだした。

#### 【0014】

図 1 に示したように、ホットフィラメント 12 は、原料ガスが供給される真空チャンバ（反応チャンバ）10 内に、成長基材 14 と対向して配置される。フィ



ラメント 12 と基材 14 との間隔は、カーボンナノチューブ成長条件（使用原料ガスの種類、成長速度など）に応じて決定される。

#### 【0015】

成長時には、ホットフィラメント 12 が基材 14 上を移動するようにして、任意の範囲にカーボンナノチューブを均一に成長させることができる。位置を固定したホットフィラメント 12 に対し、基材 14 の方を移動させてもよい。あるいは、ホットフィラメント 12 と基材 14 の双方が相対的に移動するようにしてもよい。移動の様式としては、例えば回転式、往復式などが可能である。例えば図 1 において、フィラメント 12 が水平方向に往復移動し、基材 14 が基材ステージ 16 の動きにより上下方向に移動するようにすることができる。フィラメント 12 は例えば交流電源 18 に接続され、基材ステージ 16 には一般に基材加熱手段（図示せず）が装備される。

#### 【0016】

カーボンナノチューブ成長の原料には、炭素を含有する炭素源ガスを使用する。炭素源ガスとしては、メタン、エタン、アセチレン、プロパン、ブタンなどの炭化水素ガス、あるいはメタノール、エタノールなどのアルコール類のガスを用いることができる。2 種以上の炭素源の混合物も使用可能である。

#### 【0017】

原料ガスは、炭素源のほかに、水素のような反応性ガスと、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスの一方又は両方を含んでもよい。

#### 【0018】

成長室内における原料ガスの全圧は、0.1～100 kPa 程度でよい。0.1 kPa より低い圧力ではカーボンナノチューブの成長速度が低くなり、100 kPa を超えると原料ガスが成長室外に漏れ出す危険がある。原料ガスの全圧は、0.1～10 kPa がより好ましく、0.3～10 kPa が更に好ましい。

#### 【0019】

カーボンナノチューブを成長させる基材表面には、成長反応の触媒となる物質が必要である。触媒としては、遷移金属の Fe、Ni、Co、Pd などを使用することができ、それらのうちの 2 種以上のものの合金も使用可能である。そのよ

うな触媒となり得る遷移金属と、触媒とならない金属との合金、例えばFe-Pt、Co-Ptなどの合金、を用いてもよい。

#### 【0020】

触媒は、成長基材表面において薄膜を形成してもよく、あるいは基材表面に分散した微粒子であってもよい。微粒子触媒の場合には、微粒子の直径を制御することにより成長するカーボンナノチューブの直径を制御することが可能である。例えば、下記の実施例に示されるように、直径が約7 nm及び4 nmの微粒子触媒を使用して、それぞれ直径が約15 nm及び8 nmのカーボンナノチューブを得ることができた。

#### 【0021】

薄膜触媒の形成は、任意の方法で行うことができる。例えば、蒸着やスパッタ法などが使用可能である。薄膜の厚さは任意に選定することができる。一方、微粒子触媒の形成は、レーザーアブレーションや溶液反応などを利用して行うことができる。溶液反応を使用する場合には、形成した微粒子の周りにカーボン等の不純物が付着していることがある。不純物は、一般に500℃以上の高温で熱処理することにより蒸発して消失するが、この熱処理だけでは不純物を完全に除去できない場合がある。このような場合には、例えば水素などの反応性ガスを使用するアニール処理により、残留不純物を除去することができる。このアニール処理は、成長時の温度圧力条件と同じかあるいはそれらに近い条件で行うことができることから、カーボンナノチューブの成長を始める前に成長室内で行うことができ、そしてそれに続いて同じ成長室内でカーボンナノチューブの成長を行うことができる。

#### 【0022】

本発明では、ホットフィラメントの使用によりカーボンナノチューブを比較的低温で配向成長させることができる。本発明の方法によれば、カーボンナノチューブを得るのに基材成長面の温度は600℃以下で十分であり、500℃未満の基材成長面温度でも十分である。

#### 【0023】

カーボンナノチューブを成長させる基材としては、一例として、シリコンに代

表される半導体の基板を用いることができる。上述のように基材表面温度は比較的低くすることができるので、例えばガラス基板などのように従来のCVD法ではカーボンナノチューブの成長基材として用いることが困難であった材料の基材を採用することも可能である。

#### 【0024】

本発明によりカーボンナノチューブを製造するには、成長基材を収容しそして原料ガスを供給してCVD法により基材上にカーボンナノチューブを配向成長させる装置であって、成長室内にホットフィラメントを備えた装置を使用する。

#### 【0025】

##### 【実施例】

次に、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

#### 【0026】

##### (実施例1)

図2(a)に示したように、シリコン基板20の上に触媒用のNi薄膜22を蒸着法により形成し、その上に直径 $2\mu\text{m}$ の開口を持つSiN絶縁膜24(厚さ $500\text{nm}$ )を形成した。Ni薄膜22の膜厚は任意に決定できるが、ここでは $2\text{nm}$ とした。この基板を反応部(真空チャンバ)(図示せず)に導入し、基板温度を $500^\circ\text{C}$ とした。アルゴンとアセチレンを80対20の割合で混合した原料ガスを $100\text{ccm}$ の流量で反応部に供給し、真空ポンプに通じる排気系での制御により反応部の全体ガス圧を $1\text{kPa}$ に調整した。基板上にホットフィラメント(レニウム製)を移動し、基板との間隔を約 $6\text{mm}$ として、 $8\text{A}$ 程度の電流を流した。これによりホットフィラメント温度は $800^\circ\text{C}$ に上昇する。この状態を1分間維持した後、ホットフィラメントへの通電を停止し、反応部内の残留原料ガスを真空排気して、基板を取り出した。図2(b)に示したように、基板面から垂直方向に約 $2\mu\text{m}$ の長さのカーボンナノチューブ26が形成された。

#### 【0027】

##### (実施例2)

図3(a)に示したように、シリコン基板30上に形成したSiN絶縁膜34

(厚さ 500 nm) の直径 2  $\mu$  m の開口内に、レーザーアブレーション法により直径 7 nm の Fe 微粒子膜 32 を形成した。この基板を反応部に導入して基板温度を 400℃ とした。アルゴンとアセチレンと水素を 24 対 6 対 70 の割合で混合した原料ガスを反応部に供給し、反応部の全体圧力を 1.3 kPa に調整した。基板上に移動したホットフィラメントに 0.7 A 程度通電して、フィラメント温度を 400℃ 程度にした。この状態を 15 分間維持した後通電を停止し、反応部内の残留原料ガスを排気してから基板を取り出した。図 3 (b) に示したように、基板面から垂直方向に長さ約 2  $\mu$  m、直径約 15 nm のカーボンナノチューブ 36 が形成された。

#### 【0028】

##### (実施例 3)

図 4 (a) に示したように、ガラス基板 40 上に溶液反応法により直径 4 nm 程度の FePt 微粒子の膜 42 を形成した。溶液反応であるため、FePt 微粒子の周りはカーボン等の不純物で覆われている。通常 500℃ 以上の熱処理でほとんどの不純物は蒸発してなくなるが、FePt 微粒子をカーボンナノチューブ成長用の触媒として使用するのには、それだけでは十分でない。そこで、反応部に基板を入れてから水素を導入して圧力を 1 kPa に制御し、500℃ でアニール処理して、FePt 微粒子を完全にクリーニングした。

#### 【0029】

次に、水素とアセチレンとアルゴンの 95 対 1 対 4 の混合ガスを反応部に供給し、反応部の全体圧力を 1 kPa に設定した。500℃ に加熱した基板上に移動したホットフィラメントに 10 A 通電して 10 分間維持した。図 4 (b) に示したように、基板面から垂直方向に長さ約 2  $\mu$  m、直径約 8 nm のカーボンナノチューブ 44 が形成された。

#### 【0030】

本発明は、以上説明したとおりであるが、その特徴を種々の態様とともに付記すれば、次のとおりである。

(付記 1) 成長室内に基材を配置し、原料ガスを供給して CVD 法により基材上にカーボンナノチューブを配向成長させる方法であって、カーボンナノチューブ

ブの成長に、電界及びプラズマのいずれも用いず、且つ成長室内に配置したフィラメントの発する熱を利用することを特徴とするカーボンナノチューブ成長方法。

(付記 2) カーボンナノチューブ成長時の前記フィラメントの温度を 400℃ 以上とする、付記 1 記載のカーボンナノチューブ成長方法。

(付記 3) 前記フィラメントとしてレニウム製又はレニウムを主成分とする材料製のフィラメントを使用する、付記 1 又は 2 記載のカーボンナノチューブ成長方法。

(付記 4) 前記原料ガスとして、炭素源のガスを使用する、付記 1 から 3 までのいずれか一つに記載のカーボンナノチューブ成長方法。

(付記 5) 前記炭素源として、炭化水素、アルコール又はそれらの混合物を使用する、付記 4 記載のカーボンナノチューブ成長方法。

(付記 6) 前記炭化水素がメタン、エタン、アセチレン、プロパン、ブタン又はそれらの 2 種以上の混合物である、付記 5 記載のカーボンナノチューブ成長方法。

(付記 7) 前記アルコールがメタノール、エタノール又はそれらの混合物である、付記 5 記載のカーボンナノチューブ成長方法。

(付記 8) 前記原料ガスが、反応性ガスと不活性ガスの一方又は両方を更に含む、付記 4 から 7 までのいずれか一つに記載のカーボンナノチューブ成長方法。

(付記 9) 前記反応性ガスが水素である、付記 8 記載のカーボンナノチューブ成長方法。

(付記 10) 前記不活性ガスがヘリウム又はアルゴンである、付記 8 記載のカーボンナノチューブ成長方法。

(付記 11) 成長室内における前記原料ガスの全圧を 0.1 ~ 100 kPa とする、付記 1 から 10 までのいずれか一つに記載のカーボンナノチューブ成長方法。

(付記 12) 基材表面に形成した薄膜又は微粒子状のカーボンナノチューブ成長触媒を使用する、付記 1 から 11 までのいずれか一つに記載のカーボンナノチューブ成長方法。

(付記 13) 前記触媒として前記微粒子状の触媒を使用し、その直径により成長するカーボンナノチューブの直径を制御する、付記 12 記載のカーボンナノチューブ成長方法。

(付記 14) カーボンナノチューブの成長前に、前記基材上に形成した前記微粒子状の触媒を前記成長室内において反応性ガスの存在下でアニール処理して、微粒子状触媒から不純物を除去する、付記 13 記載のカーボンナノチューブ成長方法。

(付記 15) 前記触媒が、カーボンナノチューブ成長触媒となり得る遷移金属の Fe、Ni、Co、Pd 又はそれらの 2 種以上の合金である、付記 12 から 14 までのいずれか一つに記載のカーボンナノチューブ成長方法。

(付記 16) 前記触媒がカーボンナノチューブ成長触媒となり得る遷移金属と触媒とならない金属との合金である、付記 12 から 14 までのいずれか一つに記載のカーボンナノチューブ成長方法。

(付記 17) 前記合金が Fe-Pt 又は Co-Pt 合金である、付記 16 記載のカーボンナノチューブ成長方法。

(付記 18) カーボンナノチューブ成長時に前記フィラメントと前記基材の一方又は両方を相対的に移動させる、付記 1 から 17 までのいずれか一つに記載のカーボンナノチューブ成長方法。

(付記 19) 前記基材が半導体又はガラス基板である、付記 1 から 18 までのいずれか一つに記載のカーボンナノチューブ成長方法。

(付記 20) カーボンナノチューブ成長時の前記基材の成長面温度を 600℃ 以下とする、付記 1 から 19 までのいずれか一つに記載のカーボンナノチューブ成長方法。

### 【0031】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、これまで使用されてきた電界あるいはプラズマ等の補助的手段に頼ることなく、低温で基材上に配向成長したカーボンナノチューブを得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

**【図 1】**

本発明のカーボンナノチューブ成長方法を説明する模式図である。

**【図 2】**

実施例 1 のカーボンナノチューブの成長を説明する図である。

**【図 3】**

実施例 2 のカーボンナノチューブの成長を説明する図である。

**【図 4】**

実施例 3 のカーボンナノチューブの成長を説明する図である。

**【符号の説明】**

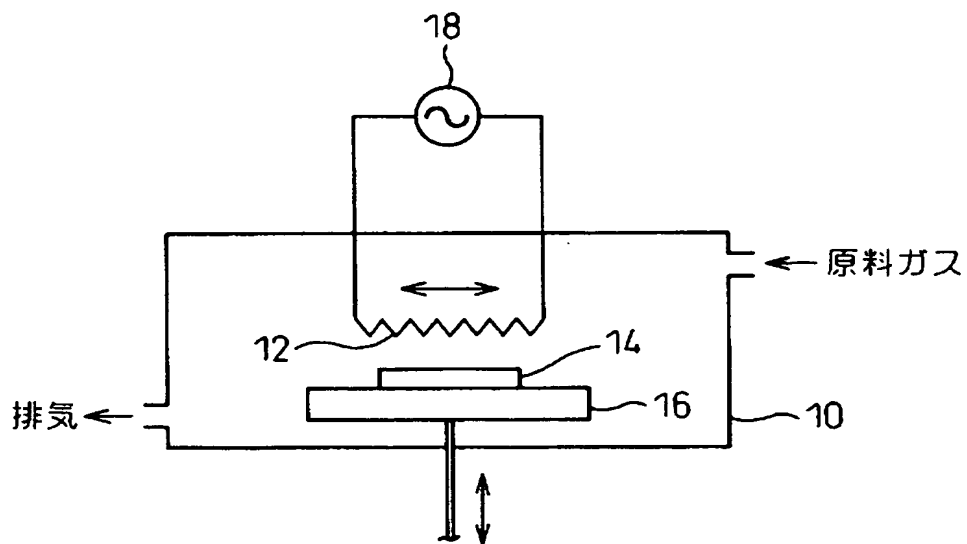
- 10…真空チャンバ
- 12…ホットフィラメント
- 14…成長基材
- 16…基材ステージ
- 20、30…シリコン基板
- 22…Ni 薄膜
- 24、34…SiN 絶縁膜
- 26、36、44…カーボンナノチューブ
- 32…Fe 微粒子膜
- 40…ガラス基板
- 42…FePt 微粒子膜

【書類名】

図面

【図 1】

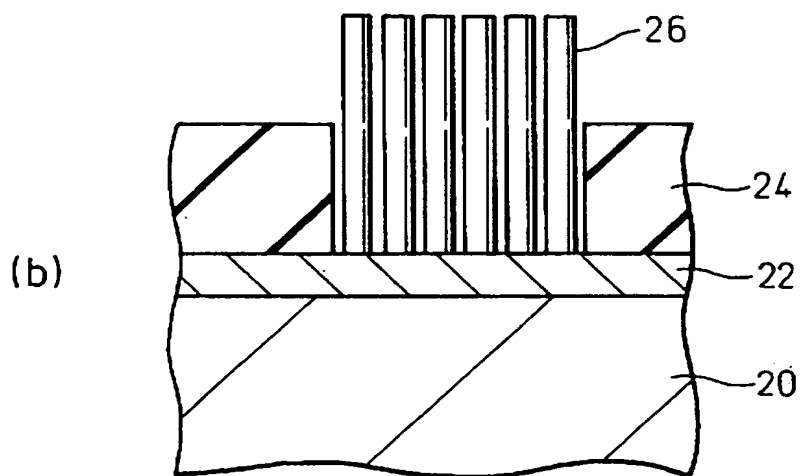
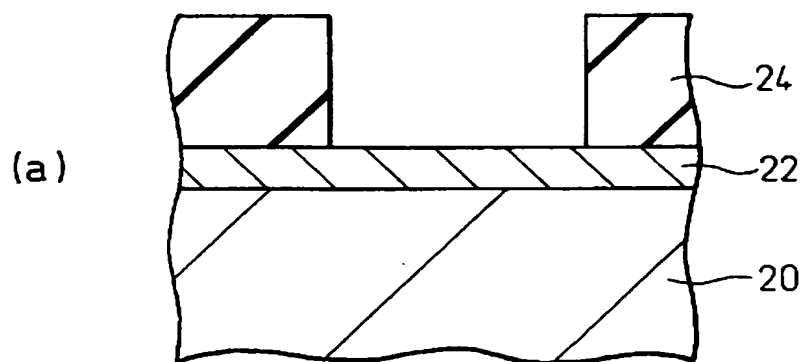
図 1





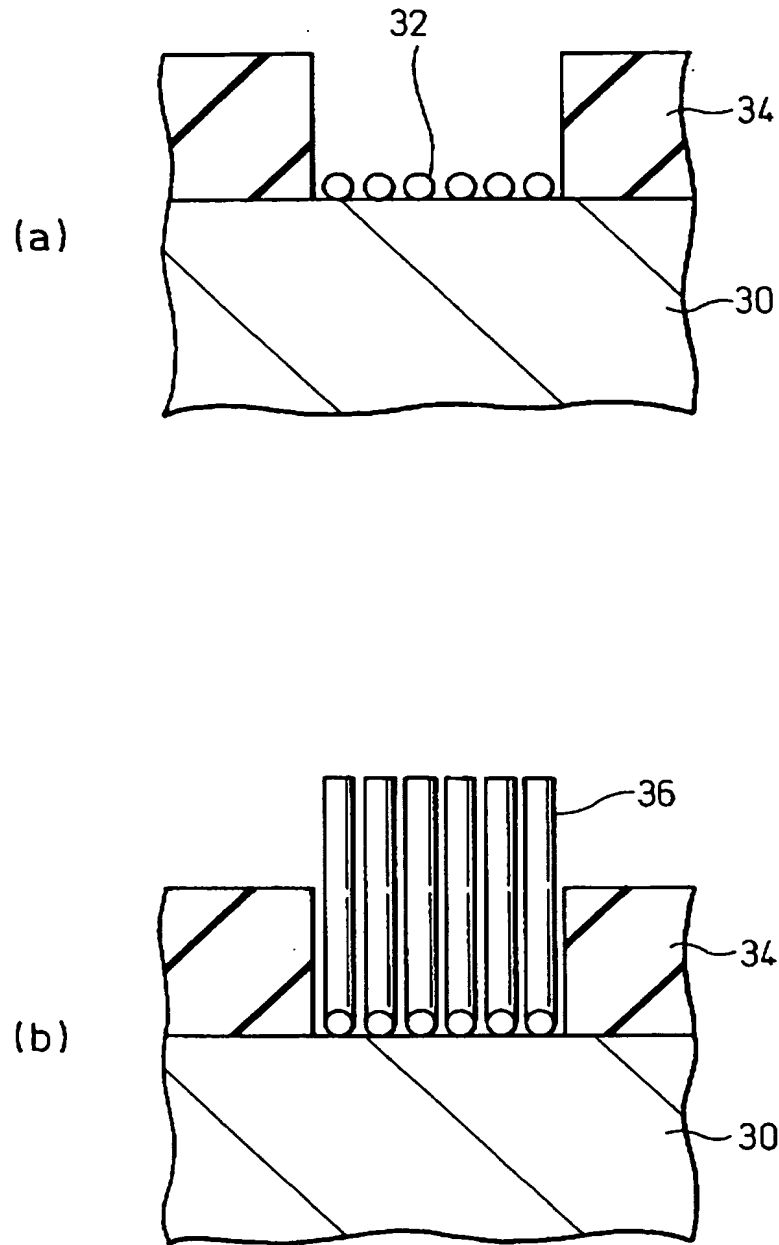
【図 2】

図 2



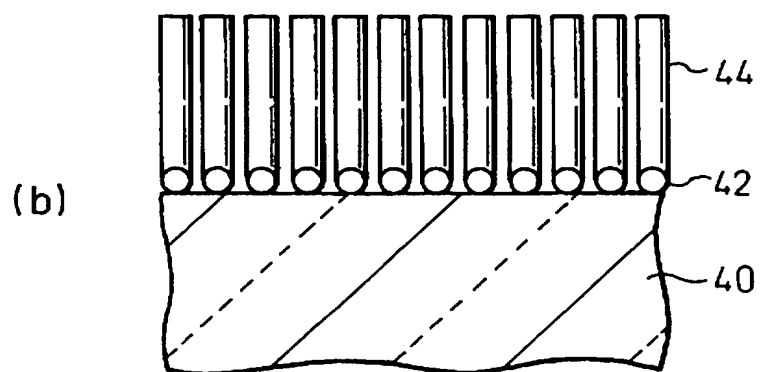
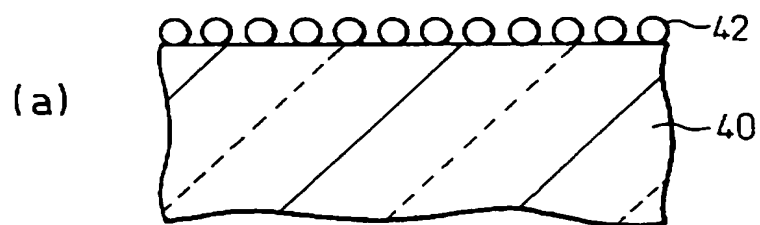
【図 3】

図 3



【図 4】

図 4



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 これまで使用されてきた電界あるいはプラズマ等の補助的手段に頼ることなく、低い温度で配向成長したカーボンナノチューブを製造できる新しい方法を提供すること。

【解決手段】 成長室 10 内に基材 14 を配置し、原料ガスを供給して CVD 法により基材 14 上にカーボンナノチューブを配向成長させる方法であって、カーボンナノチューブの成長に、電界及びプラズマのいずれも用いず、且つ成長室内に配置したフィラメント 12 の発する熱を利用する方法とする。好ましくは、カーボンナノチューブ成長時のフィラメント温度を 400℃以上とし、そしてレニウム製又はレニウムを主成分とする材料製のフィラメントを使用する。

【選択図】 図 1

特願 2003-083192

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005223]

1. 変更年月日

1996年 3月26日

[変更理由]

住所変更

住 所

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号

氏 名

富士通株式会社